УДК 539.21

УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТВЕРДЫХ ТЕЛ С НЕРАВНОВЕСНЫМИ КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИМИ ГАЗОВЫМИ СРЕДАМИ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМИ МЕТОДАМИ

С.Х. Шигалугов

Норильский индустриальный институт
E-mail: effi@norcom.ru

Приведены характеристики установки для исследования атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности и в объеме твердых тел – кристаллофосфоров в неравновесных кислородосодержащих газовых средах. Описаны узлы установки и экспериментальные методики, совместимые с современными компьютерно-измерительными системами. Рассмотрены способы синтеза и определены критерии выбора оптимальных образцов для исследования.

Введение

В настоящее время в ряд наиболее эффективных методов контроля состояний и микропроцессов на поверхности и в объеме твердого тела, в присутствие неравновесной газовой среды выдвигаются люминесцентные методы. Газы в неравновесном состоянии – диссоциированные или молекулярные в возбужденном состоянии, – определяют неравновесное состояние систем газ-твердое тело, задают поведение защитных покрытий материалов, являются необходимым звеном в цепи гетерогенно-каталитических превращений. Люминесцентные методы, в частности фото- и хемилюминесценции, дают ключ к пониманию таких процессов, так как, не влияя на их ход, обладают преимуществами высокой чувствительности и информативности исследований (по спектральным, кинетическим, стационарным характеристикам). Особенно перспективным в этом плане представляется метод гетерогенной хемилюминесценции (ГХЛ) [1], начало развитию, которому было положено работами томской школы исследований [2].

Под ГХЛ понимают люминесценцию, возбуждаемую за счет энерговыделения в гетерогенных химических реакциях на границе между активным газом и твердым телом. Наиболее полно исследована ГХЛ,

возбуждаемая в простейших реакциях адсорбции молекул кислорода [3] и рекомбинации газовых атомов одного сорта – кислорода, водорода, азота [4].

Между тем для физики и химии поверхности полупроводников и диэлектриков, катализа значительный интерес представляют адсорбционно-десорбционные, рекомбинационные и диффузионные процессы с участием более сложных соединений типа составных радикалов (валентно-ненасыщенных молекул) OH, CO, SO, CH и др. На фундаментальном уровне не менее важно исследование процессов взаимодействия газовых частиц разного сорта (например, атомов O и H, атомов O и молекул H_2, атомов H и молекул O_2 и т.п.) на поверхности твердого тела. Такого рода взаимодействия экспериментально перспективно изучать в реакциях с предадсорбцией поверхностью одного из компонентов, либо непосредственно в скрещенных атомно-молекулярных пучках, т.е. в газовых потоках направленных на поверхность – мишень.

Целью настоящей работы является описание экспериментальной установки, разработанной для универсализации исследований атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности и в объеме образцов твердых тел. Приведены способы синтеза и критерии отбора оптимальных для неравновесных газовых сред образцов.

1. Общая характеристика экспериментальной установки

Установка включает следующие части: реакционную камеру (реактор), средства откачки и вакуумную арматуру, систему получения и хранения чистых газов, систему генерации диссоциированных газов, систему формирования направленных потоков (пучков) газовых частиц по двум раздельным каналам, светоизмерительную и спектральную аппаратуру, детектор – микропечь с устройствами регулирования и контроля температуры образца, прибор для измерения теплот гетерогенных реакций, блок фотовозбуждения исследуемых образцов, центральный персональный компьютер с периферийными устройствами для сбора, хранения и первичной обработки экспериментальных данных.

Экспериментальная установка позволяет производить фотометрические, спектральные, кинетические, температурные и калориметрические исследования различных видов ГХЛ, а также фото- и термостимулированной люминесценции.

2. Система вакуумирования

Вакуумные части установки выполнены из электровакуумного стекла С52-1 и нержавеющей стали 12Х18Н10Т. Выбор стекла в качестве конструкционного материала обусловлен требованиями малой рекомбинации (гибели) атомных частиц на стенках разрядных трубок – 2, 3 (рис. 1) и надежности ваккумплотного соединения прозрачных для УФ-, видимого и ИК-диапазонов (кварцевых) окон – 4–6 с реакционной камерой (реактором) – 1 при помощи стандартных переходов «кварц-стекло». Использована трехступенчатая система откачки: на форвакуумных линиях – ротационными (типа Alcatel 2015 ser. Pascal – 5 л/с) –7,8 и диффузионным (Н1-С2 – 100 л/с) – 9 насосами. Финишная откачка реакционной камеры производится магниторазрядным насосом (НМД-0,4-1 400 л/с) – 10. С целью обеспечения максимальной чистоты откачки диффузионный и ротационные насосы имели на выходах охлаждаемые проточной водой многосекционные лабиринтные ловушки – 11, 12, последовательно с которыми располагались охлаждаемые жидким азотом заливные ловушки – 13–15 полезным объемом 1 л каждая. Все вентили на высоковакуумной стороне – цельнометаллические сильфонного типа, сопряженные со стеклянными частями установки коваровыми переходами. Эти меры позволили создавать практически «безмасляный» вакуум разными ступенями откачки не хуже, соответственно 10^{-3}, 10^{-4} Па в линиях форвакуумной откачки и 10^{-6} Па в реакторе.

3. Получение и хранение чистых газов

Исследования проводили в атмосфере: O_2, H_2, CO, CO_2, SO_2, N_2O. В качестве балластных газов и газов – разбавителей использовали аргон («осч» – 99,998), гелий («осч» – 99,9999) или ксенон («осч» – 99,999).

В экспериментах использовали высокочистые газы (содержание основного вещества не менее 99,995 %) производства Балашихинского кислородного завода, в частности кислород квалификации «осч» (99,999 %) и диоксид углерода «осч» (99,998 %).

Все газы хранили в стеклянных резервуарах, снабженных механическими вакуумными манометрами типа Бурдона (ОБМВ-160). Смешивание газов и разбавление инертным газом до требуемых концентраций производилось в баллонах – 16, 17 при помощи образцовых мановакуумметров МД-49-А – 18, 19. Раздельная подача газов в систему по двум каналам осуществлялась через игольчатые вентили – натекатели – 20, 21.

4. Система получения направленных потоков (пучков) атомно-молекулярных частиц

Для изучения взаимодействия атомных и молекулярных частиц на поверхности исследуемого образца в установке предусмотрена возможность организации скрещенных атомно-молекулярных потоков (пучков).

Свободные атомы (радикалы) получали в высокочастотном безэлектродном разряде, либо пиролитически на накаленных металлах. ВЧ-разряд создавался в стеклянных разрядных трубках – 2, 3 генераторами высокой частоты (40,68 МГц) – 22, 23, построенными на базе медицинских аппаратов для диатермии УВЧ-66 и УВЧ-30.

Внутрь разрядных трубок – 2, 3 толщиной стенок 2 и внешним диаметром 34 мм вводились через

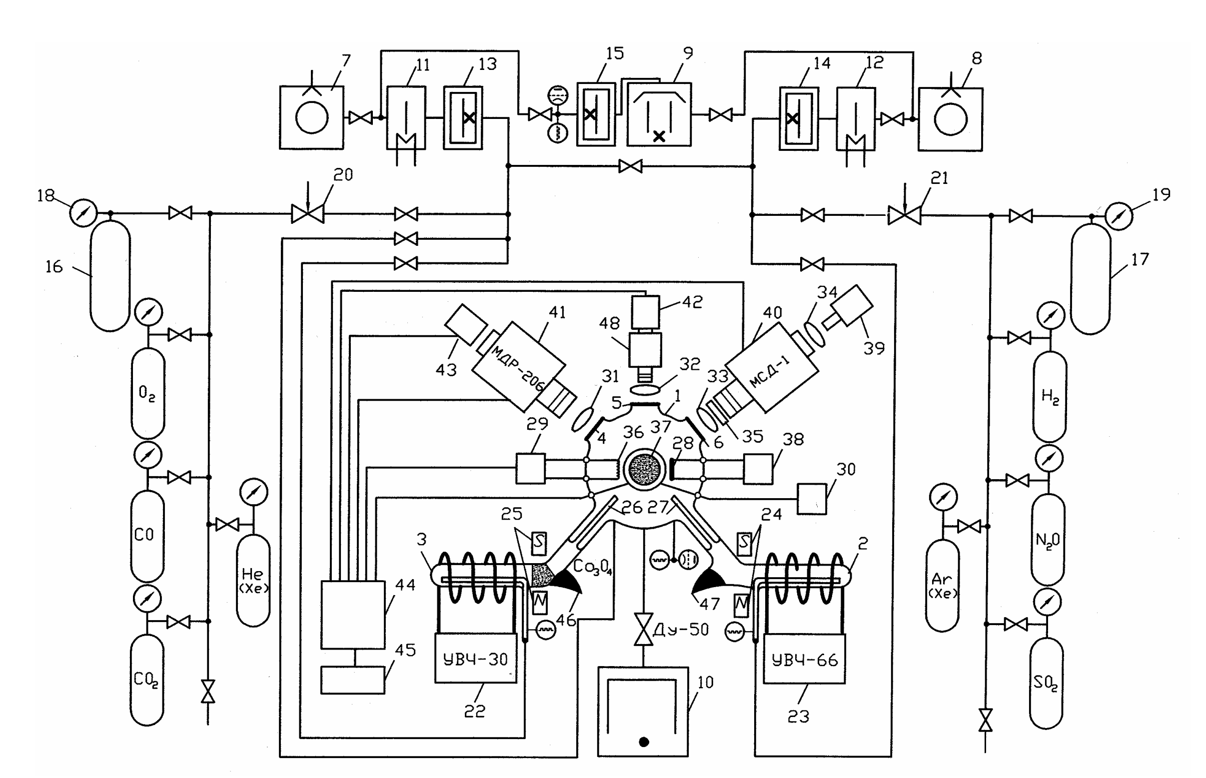


Рис. 1. *Схема установки для исследования ГХЛ: 1) реакционная камера; 2, 3) разрядные трубки; 4–6) кварцевые окна; 7, 8) ротационные насосы Alcatel 2015 – Pascal, 5 л/с; 9) диффузионный насос Н1-С2, 100 л/с; 10) магниторазрядный насос НМД-0,4-1, 400 л/с; 11, 12) многосекционные проточные водяные ловушки; 13–15) заливные азотные ловушки, 1 л; 16, 17) баллоны для смесей газов; 18, 19) мановакуумметры МД-49А; 20, 21) натекатели; 22) генератор УВЧ-30; 23) генератор УВЧ-66; 24, 25) постоянные магниты, 1000 Э; 26, 27) сопла; 28) Rh-лента; 29) прибор для измерения теплоты реакции; 30) блок питания детектора) микропечи; 31–34) конденсоры; 35) фотозатвор с ирисовой диафрагмой; 36) датчик микрокалориметра; 37) детектор-микропечь; 38) блок питания Rh-ленты; 39) дуговая ксеноновая лампа OSRAM XBO 150W/1 либо дейтериевая лампа ДДС-30; 40) монохроматор МСД-1 либо СФ-26; 41) монохроматор МДР-206; 42) фотосенсорный модуль H7468-01 (Hamamatsu); 43) фотонно-счетная головка H7467-01 (Hamamatsu); 44) компьютер; 45) принтер; 46, 47) оптические ловушки Вуда; 48) кассета со светофильтрами или светосильный монохроматор ML-44*

ваккуумплотные спаи тонкие стеклянные трубки для прямого притока газа в зону разряда. Такая конструкция позволяла значительно увеличить (на 50...70 %) выход атомарного компонента в диссоциированном газе, т.е. получить высокоэффективный источник атомов.

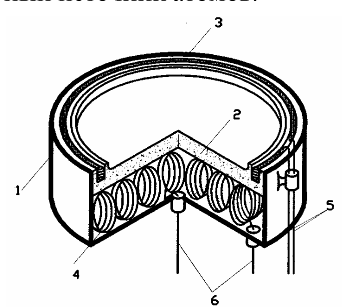


Рис. 2. *Схема детектора – микропечи для исследования ГХЛ: 1) корпус из нержавеющей стали; 2) подложка; 3) платиновый термометр сопротивления; 4) нихромовый нагреватель; 5) контактные проводники к Pt-термометру; 6) токовводы нагревателя*

На выходе разрядных трубок – 2, 3 располагались постоянные магниты (1000 Э) – 24, 25, предназначенные для ограничения разрядного промежутка, и световые ловушки Вуда для поглощения рассеянного света разряда. Для эффективной дезактивации присутствующих в продуктах ВЧ-разряда электронно-возбужденных молекул $(O_2)^e$ ($a^1\Delta_q$, $b^1\Sigma_q^+$ и др.) на часть внутренней поверхности кислородной разрядной трубки – 3 методом вплавления наносился мелкодисперсный оксид кобальта Co_3O_4, который нагревался принудительно или за счет теплопередачи от зоны разряда до температуры максимальной активности 150...200 °C.

Разрядные трубки – 2 и 3 вводились непосредственно внутрь катушек индуктивности анодных контуров генераторов. Питание анодных контуров осуществлялось от автотрансформаторов через многопозиционные безразрывные переключатели – регуляторы анодного напряжения, что позволило в широких пределах (от 20 до 240 В с дискретностью 15 В) регулировать выход атомов (радикалов) в разряде. Накальные цепи генераторных ламп питались отдельно смонтированными гальванически развязанными трансформаторами, снабженными по входу помехоподавляющими фильтрами. Все эти меры позволили получить стабильный разряд, практически полностью избавиться от электромагнитных помех.

Эффузионные потоки (пучки) атомных или молекулярных частиц формировались соплами – 26, 27, которые представляли собой цилиндрические стеклянные трубки длиной 150 и внутренним диа-

метром 4 мм, припаянные изнутри к выходам разрядных трубок – 2, 3. За счет большой протяженности и малого сечения сопел создавался перепад давления внутри разрядной трубки и реакционной камеры при откачке мощным магниторазрядным насосом НМД-0,4-1, который составлял 2–4 порядка ($100...10^{-1}$ Па в разрядных трубках – 2, 3 и $10^{-3}...10^{-4}$ Па в камере – 1). При необходимости создания больших парциальных давлений (концентраций) атомарного компонента газ-носитель (гелий, аргон, ксенон) с заданным содержанием активного газа (O_2, H_2, CO, CO_2, SO_2 и т.д.), подвергнутого диссоциации в ВЧ-разряде, прокачивался над исследуемым образцом в диффузионном режиме при повышенных ($10^1...10^0$ Па) общих давлениях.

В том случае, когда требовалось полное отсутствие электромагнитных помех и возбужденных молекул кислорода, атомарный кислород получали пиролизом O_2, либо N_2O на накаленной током родиевой ленте – 28 размерами 0,015×1×20 мм^3. Однако, ввиду малого потока создаваемых атомов кислорода ($j_0<10^{14}$ см$^{-2}$с$^{-1}$) и наличия паразитной засветки реактора раскаленной Rh лентой, этот способ диссоциации газов применялся в нашей работе реже, чем диссоциация газов ВЧ-разрядом.

5. Определение концентрации атомарного кислорода

Для измерения концентрации атомов кислорода в газовой фазе применялись калориметрический [5] и люминесцентный методы.

В калориметрическом методе использовался эффект выделения тепла при гибели атомов кислорода на поверхности серебра, имеющем аномально высокие значения коэффициентов рекомбинации (0,37...1,0) и адсорбции (0,95) атомарного кислорода. Теплота рекомбинации в единицу времени ΔW, Вт, определялось по стандартной методике изотермического калориметра [5]

$$\Delta W = r(I_0^2 - I^2),$$

где r – омическое сопротивление датчика – 28 калориметра, I_0 и I – токи через датчик при отсутствии и наличии атомов. Компенсация теплоты рекомбинации атомов кислорода джоулевым теплом осуществлялась с помощью прибора – 29 для измерения тепловыделения в гетерогенных реакциях. Прибор – 29 представляет собой автоматический манометр Пирани, работающий в режиме постоянной температуры датчика с погрешностью не хуже 0,5 K. Датчиком – 28 служила тонкая вольфрамовая спираль сопротивлением 50 Ом, на поверхность которой через подслои меди электролитически наносилось серебро. Сигнал, пропорциональный ΔW мог быть выведен на плату АЦП ЛА 1.5 PCI для оцифровки и передачи в ПЭВМ. Зная ΔW, можно определить и концентрацию n_0 кислорода [4]:

$$n_0 = 6{,}18 \cdot 10^{16} \Delta W / ST,$$

здесь: S – площадь поверхности спирали, см^2, T – температура газа, K.

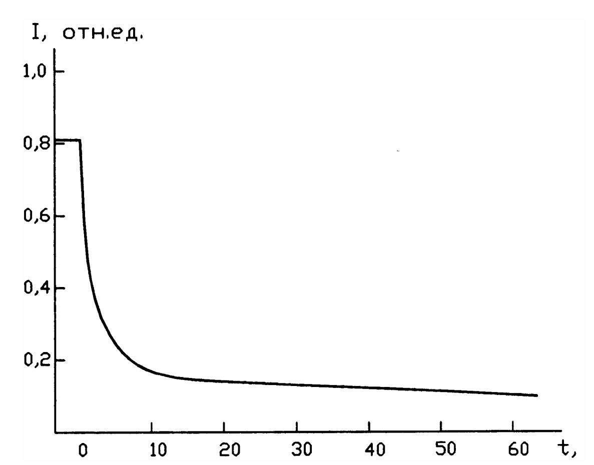


Рис. 3. *Кинетическая кривая спада фотолюминесценции образца Y_2O_3:Eu^{3+} в характерной полосе излучения λ_{max}=611 нм при концентрации n_0=10^{12} см$^{-3}$ атомов O в газовой фазе*

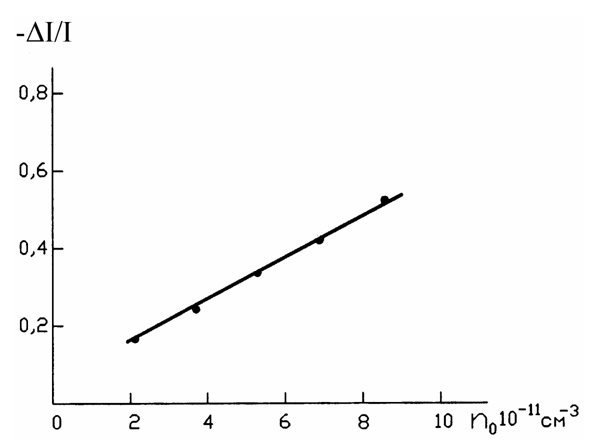


Рис. 4. *Градуировочный график зависимости величины относительного тушения $-\Delta I/I_0$ интенсивности ФЛ I_0 фосфора Y_2O_3:Tb^{3+}, охлажденного после минутной экспозиции атомами кислорода до T_0=295 K, от концентрации n_0, λ_{max}~550 нм*

Главным недостатком калориметрического способа является его низкая селективность в том случае, когда наряду с атомами кислорода в газе присутствуют и другие частицы с избыточной энергией. Поэтому в качестве альтернативного нами был разработан и применялся в работе высокоизбирательный люминесцентный способ определения концентрации атомов кислорода [6]. В основу этого способа положен обнаруженный нами эффект изменения интенсивности фотолюминесценции Y_2O_3-фосфоров в атомарном кислороде. На рис. 3 изображена кинетическая кривая спада фотолюминесценции (ФЛ) образца Y_2O_3:Eu^{3+} в полосе излучения λ_{max}=611 нм при концентрации n_0=10^{12} см$^{-3}$ атомов O в газовой фазе. Рис. 4 иллюстрирует зависимость величины относительного тушения $\Delta I/I_0$ интенсивности ФЛ Y_2O_3:Tb^{3+}, охлажденного после минутной экспозиции атомами кислорода до T_0=295 K, от концентрации n_0. Пользуясь градуировочным графиком (рис. 4), можно определить неизвестные концентрации n_0 атомов O в газе по уменьшению уровня ин-

тенсивности ФЛ Y_2O_3-детектора, строго фиксируя его температуру (600 K) и продолжительность экспонирования атомами кислорода (1 мин), а затем, охлаждая до температуры определения (295 K). При малых концентрациях n_0 требуемую чувствительность способа можно было обеспечить увеличением экспозиции образца в атомарном кислороде.

Кроме высокой избирательности люминесцентное детектирование n_0 обладает важным преимуществом «эффекта памяти», т.к. люминофор Y_2O_3:Me^{n+} способен длительно – сотни часов по величине интенсивности ФЛ сохранять информацию о полученной «дозе» атомов кислорода.

6. Регулировка и контроль температуры образца. Измерение теплоты гетерогенных реакций

Для исследования люминесценции образца – кристаллофосфора по интенсивности и спектральному составу в контролируемых термодинамических условиях, а также для измерения и регистрации температуры образца использовались специальные сменные детекторы-микропечи (подложки со встроенными резистивным нагревателем и электрическим термометром).

Детектор-микропечь (рис. 2) сконструирован по типу оксидного катода и представляет собой замкнутый тонкостенный цилиндр – 1 из нержавеющей стали, одним из оснований которого является подложка – 2, содержащая платиновый термометр сопротивления – 3, а внутри располагается изолированный нихромовый нагреватель – 4.

Применялись два типа подложек под образцы: металлическая (никель марки О – для температур до 500 °C) и керамическая с высокой теплопроводностью и термостойкостью (алунд – для температур более 500 °C). На тыльную сторону керамической подложки методом вжигания наносилось мелкодисперсное серебро с целью создания равномерного температурного поля по всей ее площади. Для предотвращения химического взаимодействия материала подложки – 2 с образцом и активной газовой средой на подложку и корпус нагревателя термическим испарением в вакууме наносилось защитное покрытие – слой SiO_2 толщиной 1 мкм. В кольцевой паз по периметру лицевой стороны подложки «утапливался» платиновый термометр сопротивления в виде тонкой спирали сопротивлением 8...10 Ом и фиксировался с помощью замазки на основе растертого алунда в связке (3...5 % B_2O_3, 7...10 % глицерина, 40 % изопропилового спирта), при длительном (5 ч) прогреве в муфельной печи при 800 °C.

Для исключения сопротивления подводящих проводов измерение сопротивления Pt-термометра проводилось по 4-х-проводной схеме с помощью мультиметра В7-21А. Данные с цифрового выхода мультиметра в двоично-десятичном коде передавались на ПЭВМ через порт – 1 платы цифрового ввода-вывода ЛА-48Д по сигналу прерывания, генерируемого В7-21А. Значения сопротивления платинового термометра, получаемые от мультиметра, переводились в значения температуры по заданной таблично (с шагом 10 K) зависимости. Промежуточные значения интерполировались кубическими сплайнами. Точная привязка показаний Pt-термометра к температуре поверхности исследуемого образца, помещенного на лицевую сторону подложки (обычно осажденного из безводной спиртовой суспензии), осуществлялась с помощью прецизионного инфракрасного термометра M190 (MICRON INSTRUMENT COMPANY) с погрешностью 2 %.

Нагреватель представлял собой плотно свитую нихромовую спираль сопротивлением 15 Ом, уложенную на керамических изоляторах по дну детектора в виде спирали Архимеда для уменьшения радиальных градиентов температуры.

Регулирование температуры подложки датчика с исследуемым образцом производилось током нагревателя: вручную – с помощью стабилизированного источника тока 30 (HY-3003D), либо автоматически – при помощи специального терморегулятора, позволявшего осуществить линейный нагрев образца со скоростями от 0,5 до 2,5 K/c в интервале температур 293...800 K.

Для измерения теплот гетерогенных реакций рекомбинации или адсорбции использовался иной тип нагревателя-подложки под образец – малоинерционное термосопротивление в виде отрезка вольфрамовой спирали (r≈10 Ом), либо полоски тонкой пермаллоевой фольги (r≈2...5 Ом), также защищенных SiO_2. Исследуемый образец (люминофор) наносился на подложку методом термического испарения в вакууме или из спиртовой суспензии слоем толщиной от 1 до 50 мкм с таким расчетом, чтобы обеспечить тепловое быстродействие термосопротивления на уровне 0,2 Гц. Используя малоинерционное термосопротивление с люминофором в качестве датчика изотермического калориметра можно было с помощью прибора – 28 определить тепловую мощность, выделяемую на поверхности образца при адсорбции и гетерогенной рекомбинации газовых частиц. Предполагается, что тонкий слой люминофора находится в тепловом равновесии с подложкой, и что условия теплообмена датчика с газовой средой при протекании ГХ-реакции не меняются. Малая теплоемкость датчика позволяла исследовать изменения $\Delta W(t)$ с малой инерционностью (не хуже 5 с). По известным (в абсолютных единицах) ΔW ГХ-реакции можно было определить энергетический выход ГХЛ.

7. Регистрация спектров и кинетических кривых люминесценции

Спектры люминесценции исследуемого образца измерялись фотоэлектрическим методом и анализировались по двум независимым каналам через кварцевые окна – 4 и 5 реакционной камеры – 1. Окна – 4 и 5 (рис. 1) служили для вывода излучения на конденсоры – 31 и 32, которые обеспечивали максимальную освещенность и заполнение входных щелей дифракционных монохроматоров МДР-206 (ЛОМО) и ML-44 (Solar LS).

Использовались два режима регистрации спектров люминесценции. В аналоговом режиме (для значительных по интенсивности быстропротекающих излучательных процессов) сканирование области оптического излучения осуществлялось с помощью светосильного монохроматора ML-44 (относительное отверстие 1:2,9), к выходной щели которого был присоединен фотоумножитель ФЭУ-106. Сигнал с фотоумножителя через преобразователь тока в напряжение C7319 (Hamamatsu) поступал на 12-разрядный АЦП ЛА-1,5, установленный в ЭВМ в качестве платы расширения.

В режиме счёта фотонов (для малых по интенсивности стационарных процессов) сканирование осуществлялось при помощи высокоточного монохроматора МДР 206 (воспроизводимость ≤1 Å), на выходной щели которого была установлена фотонно-счетная головка H7467-01 (Hamamatsu), а управление осуществлялось с персонального компьютера через последовательный интерфейс RS-232С.

Запись кинетических кривых интенсивности люминесценции осуществлялась при помощи либо ФЭУ-84-3, сигнал с ФЭУ через вольтметр-электрометр В7-30 поступал на компьютерную измерительную систему ML-840 PowerLab 4/20 (ADInstruments), либо (при слабых интенсивностях) – фотосенсорного модуля H7468-01 (Hamamatsu), работающего в аналоговом режиме. Оба прибора могли через кассету со светофильтрами поочередно присоединяться к кварцевому окну – 5 (вместо монохроматора ML-44). Сигналы от фотосенсорного модуля, фотонно-счетной головки и измерительной системы передавались на ПЭВМ для регистрации и последующей обработки.

При одновременной регистрации нескольких сигналов, синхронизация считывания данных между различными приборами и преобразование фиксируемой цифровой информации в соответствующие физические величины осуществлялись при помощи разработанного программного обеспечения, позволяющего автоматизировать запись и обработку сигналов. Среда разработки – Borland C++ Builder 6 (Windows 98, 2000, XP). Запись данных осуществлялась в формате, позволяющем производить их дальнейшую обработку с помощью стандартных пакетов прикладных программ общего пользования (MS Office) или профессиональных пакетов (MathCad, MathLab, Maple). Предусмотрена визуализация процесса регистрации спектра на мониторе.

Записанные с использованием монохроматора МДР-206 спектры автоматически исправлялись с учетом аппаратной функции измерительного тракта, проградуированного по излучению «абсолютно черного тела». Для имитации излучения «абсолютно черного тела» использовали светоизмерительную лампу СИ 6,5–50 с известной цветовой температурой ($T_{цв}$=2854 К). Лампа паспортизована ВНИИС.

8. Фотовозбуждение образцов

Фотовозбуждение (фотостимуляция) исследуемых образцов велось через кварцевое окно 6 излучением дуговой ксеноновой лампой высокого давления OSRAM XBO 150W/1 10×1 мощностью 150 Вт, дающей сплошной спектр излучения, близкий к солнечному, либо дейтериевой лампы ДДС-30 для возбуждения в коротковолновой области ($\lambda \leq 250$ нм). Режим горения ксеноновой лампы стабилизировался специальным источником постоянного тока, который обеспечивал поджиг разряда и поддержание заданного стабильного номинального тока 7,5 А. Лампа ДДС-30 питалась постоянным стабилизированным током.

Фотозатвор с регулируемой ирисовой диафрагмой – 35 позволял в широких пределах варьировать падающий световой поток и продолжительность облучения (при быстродействии 10^{-2} с). Требуемая спектральная область в возбуждающем излучении выделялась с помощью призменного кварцевого монохроматора от спектрофотометра СФ-26 (область длин волн 180...1200 нм).

Для более точной оценки полос возбуждения люминесценции использовался светосильный дифракционный монохроматор МСД-1. Данный монохроматор был доукомплектован платой цифрового вывода информации в двоично-десятичном коде.

Значения длины волны возбуждающего излучения, выделенные МСД-1, фиксировалось через порт – 2 платы цифрового ввода-вывода ЛА-48Д.

9. Объекты исследования. Синтез люминофоров для поверхностных видов возбуждения

Объектами исследования служили мелкодисперсные, монокристалические и тонкоплёночные образцы (диэлектрики и полупроводники). Часть образцов представляла собой промышленные люминофоры (К-35, К-37, З-2, А-Х и др.), часть – опытные, производства ВНИИ люминофоров и ГИПХ; некоторая часть фосфоров была изготовлена в нашей лаборатории. В частности, в лабораторных условиях были изготовлены образцы на основе CaO, Al_2O_3, Y_2O_3, $CaCO_3$, $Ca_3(PO_4)_2$.

Для получения порошковых CaO-фосфоров в качестве сырья брали CaO «осч» и активаторы в виде оксидов соответствующих металлов квалификации «осч» или «хч». Смесь перемешивалась и прокаливалась в кварцевых тиглях в атмосфере кислорода или на воздухе по бесплавневой технологии, т.к. применение коактивирующих добавок типа NaCl оказывало тушащее действие на поверхностные центры свечения. Для модельного CaO:Bi-фосфора оптимальными условиями синтеза являются [8]: температура прокалки – 1400...1500 К; продолжительность прокалки – 20...30 мин; концентрация активатора – 0,05...0,5 мас. %; газовая атмосфера – кислород при 500...1000 Па.

Тонкоплёночный CaO-фосфор (самоактивированный) изготавливали методом термического испарения в вакууме [9]. Таблетированный холодным прессованием CaO «осч» закладывали в танталовый испаритель. При нагревании испарителя до температуры 2600 К при давлении 10^{-4}...10^{-5} Па

происходила интенсивная сублимация CaO. Конденсат, содержащий кроме CaO избыточный Ca, осаждали в виде пленки толщиной 1...2 мкм на алундовую подложку, либо на подложку-нагреватель из пермаллоевой фольги. Далее пленку CaO стабилизировали длительным (~2 ч) прогревом при 350...400 K в атмосфере кислорода (1000 Па).

Фосфоры на основе Al_2O_3 готовили прокалкой гомогенизированной смеси алюмоаммонийных квасцов, либо оксида алюминия «осч» с активирующими карбонатными или оксидными добавками.

Наилучшие Y_2O_3-фосфоры, легированные ионами редкоземельных металлов, получали путём отжига соосаждённых оксалатов иттрия и соответствующих редкоземельных элементов при 1500 K в течение длительного времени (5...7 ч) на воздухе.

Фосфор $CaCO_3$:Bi синтезировали из смеси карбоната кальция «для люминофоров» и Bi_2O_3 «хч» нагревом при 1100...1150 K в окислительной атмосфере (кварцевый тигель с угольным затвором) в течение 20 мин.

Фосфатные люминофоры типа $Ca_3(PO_4)$:Mn изготавливали из полупродукта $Ca_3(PO_4)$ «для люминофоров» и легкоплавких солей активирующих добавок (типа $MnCO_3$) двухчасовой прокалкой при 1200...1300 K.

Таблица 1. *Сравнительная таблица интенсивности ГХЛ кристаллофосфоров*

Образец фосфора	Интенсивность ГХЛ в диссоциированных газах			Примечание
	O_2	CO_2	SO_2	
Zn_2SiO_4:Mn	++	+++	+	Промышл., К-35
Y_2VO_4:Eu^{3+}	0	0	0	Промышл., К-73
$(C_6H_4CH)_2$	0	0	0	Антрацен каменноугольный
Y_2O_3:Eu^{3+}	+	++	+	Промышл., К-77
$CaWO_4$	0	0	0	Промышл., Р-420
Al_2O_3:Ce	+	+	0	ГИПХ, А-1
Y_2O_2S:Eu^{3+}	0	0	+++	Промышл., К-78
Y_2O_3:Bi	++	++	+	Промышл., лаборат. изготовл.
ZnS:Mn	+	+	+	ВНИИЛ
ZnO:Zn	0	0	0	ВНИИЛ
AlN:Mn	++	++	+	ВНИИЛ
CaO:Bi	++	++	–	Лаборат. изготовление
Y_2O_3:Tb^{3+}	+	++	+	Лаборат. изготовление
$CaCO_3$:Bi	+	+++	0	Лаборат. изготовление
$Ca_3(PO_4)$:Mn	+	+	–	Лаборат. изготовление
MgO	+	+	–	Самоактивир. монокристалл
Al_2O_3:Pr	+	+	+	Лаборат. изготовление
CaO:Ca	+	+	–	Тонкая пленка

Примечание: +++ – ГХЛ «яркая» ($I>10^{11}$ квант/см^{2}с), ++ – «средняя» (I~10^9...10^{10} квант/см^{2}с), + – «слабая» ($I<10^8$ квант/см^{2}с), 0 – отсутствует

Всего на наличие ГХЛ в диссоциированном кислороде и кислородосодержащих газах было исследовано более 60 образцов различных кристаллофосфоров: оксидов, нитридов, сульфидов, силикатов, фосфатов, карбонатов. В табл. 1 приведены данные об относительной интенсивности люминесценции некоторых образцов при хемовозбуждении диссоциированным кислородом, диссоциированными диоксидами углерода и серы.

Удельная поверхность наиболее часто применявшихся в работе образцов кристаллофосфоров, измеренная хроматографическим методом тепловой десорбции аргона представлена в табл. 2.

Таблица 2. *Удельная поверхность образцов кристаллофосфоров*

Образец кристаллофосфора	Удельная поверхность, м^2/г
CaO:Bi	2,1
Y_2O_3:Bi	2,3
Zn_2SiO_4:Mn	2,0
AlN:Mn	17,5
MgO	12,0

10. Заключение

Описанная установка позволяет проводить исследования широкого комплекса электронных и атомно-молекулярных процессов на поверхности твердых тел, в том числе неравновесных диффузионных и каталитических процессов, связанных с решением проблем водородной энергетики.

Установка позволила комплексно исследовать в чистых газах и их смесях свечение широкого класса люминофоров и отобрать среди них наиболее эффективные. Была выявлена интересная и важная закономерность: кислородосодержащие люминофоры и оксиды эффективно возбуждаются смесью O+O_2; люминофор $CaCO_3$:Bi в O+CO+CO_2; фосфор Y_2O_2S:Eu^{3+} наиболее интенсивно светится в неравновесной смеси O+SO+SO_2.

Созданы высокочувствительные селективные датчики на кислород на основе люминофоров Y_2O_3-Eu и Y_2O_3-Tb и синтезированы высокоэффективные селективные люминофоры для возбуждения в неравновесных средах O+O_2, O+CO+CO_2, O+SO+SO_2.

На установке измерен комплекс спектрально-кинетических люминесцентных характеристик при фотовозбуждении и воздействии неравновесных газовых атмосфер. Полученные результаты будут опубликованы в цикле последующих статей.

Автор выражает признательность Ю.Н. Руфову и М.У. Кислюку за помощь по организации измерений удельной поверхности в ИХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стыров В.В., Тюрин Ю.И. Неравновесные хемоэффекты на поверхности твердых тел. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 507 с.
2. Соколов В.А. Кондолюминесценция. – Томск: Изд-во Томского ун-та, 1969. – 130 с.
3. Руфов Ю.Н., Кадушин А.А., Рогинский С.З. Возникновение люминесценции при адсорбции паров и газов на твердых телах // Доклады АН СССР. – 1956. – Т. 171. – № 4. – С. 905–906.
4. Волькенштейн Ф.Ф., Горбань А.Н., Соколов В.А. Радикало-рекомбинационная люминесценция полупроводников. – М.: Наука, 1976. – 278 с.
5. Elias L., Ogryslo E.A., Schiff H.I. The study of electrically discharged O_2 by means of an isothermal calorimetric detector // Canad. J. Chem. – 1959. – V. 37. – № 10. – P. 1680–1689.
6. Патент 2065152 РФ. МКИ G01N 21/64. Способ определения атомарного кислорода в газах / С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин, В.В. Стыров. Заявл. 07.12.93, опубл. 10.08.96. – 7 с.: ил.
7. Шигалугов С.Х., Емельянов В.Н., Китаев А.Н., Тюрин Ю.И. Установка для изучения неравновесных атомно-молекулярных и электронных процессов на поверхности твердых тел // Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах: Матер. IV Междунар. научной конф. – Томск, 2004. –С. 289–295.
8. Шигалугов С.Х., Кротов Ю.В., Черноок В.М. Оптимальные условия синтеза CaO и CaO:Bi-фосфоров для гетерогенной хемилюминесценции // ГХЛ и другие неравновесные эффекты на границе газ – твердое тело: Межвуз. и межвед. сб. научн. тр. – Норильск, 1984. – С. 91–95.
9. А.с. 1650684 А1 СССР. МКИ С09К 11/55. Способ формирования тонкопленочного люминофора из оксида кальция // С.Х. Шигалугов, Ю.И. Тюрин. Заявл.10.06.88, опубл. 23.05.91. – 2 с.: ил.

УДК 621.039.52.034.3:621.039.555.4